

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-223471
(43)Date of publication of application : 13.08.1992

(51)Int.CI.

G03F 7/11
G03F 7/004
G03F 7/115

(21)Application number : 02-406877
(22)Date of filing : 26.12.1990

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD
(72)Inventor : SUZUKI TAMOTSU
NIITSU CHIYOMI

(54) IMAGE FORMING MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the adhesion of the outermost layer of an image forming material to the surface of a substrate or a back layer, to ensure satisfactory thermal transferability and to easily identify the front and rear sides by incorporating hollow particles into the outermost layer of the image forming material.

CONSTITUTION: A back layer, a substrate, an undercoat layer and a photosensitive resin compsn. layer contg. a dye or pigment or a coloring material layer contg. a dye or pigment and the photosensitive resin compsn. layer are laminated or a protective layer is further formed. The substrate is made of a flexible material having chemical and thermal stability and hollow particles are incorporated into the protective layer or into the photosensitive resin compsn. layer which is the outermost layer in the case where the protective layer is not formed. The adhesion of the outermost layer of the resulting image forming material to the surface of a substrate or a back layer is prevented.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(54) IMAGE FORMING MATERIAL
 (11) 4-223471 (A) (43) 13.8.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-406877 (22) 26.12.1990
 (71) FUJI PHOTO FILM CO LTD (72) TAMOTSU SUZUKI(1)
 (51) Int. Cl⁵. G03F7/11, G03F7/004, G03F7/115

PURPOSE: To prevent the adhesion of the outermost layer of an image forming material to the surface of a substrate or a back layer, to ensure satisfactory thermal transferability and to easily identify the front and rear sides by incorporating hollow particles into the outermost layer of the image forming material.

CONSTITUTION: A back layer, a substrate, an undercoat layer and a photosensitive resin compsn. layer contg. a dye or pigment or a coloring material layer contg. a dye or pigment and the photosensitive resin compsn. layer are laminated or a protective layer is further formed. The substrate is made of a flexible material having chemical and thermal stability and hollow particles are incorporated into the protective layer or into the photosensitive resin compsn. layer which is the outermost layer in the case where the protective layer is not formed. The adhesion of the outermost layer of the resulting image forming material to the surface of a substrate or a back layer is prevented.

(54) PRODUCTION OF ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

(11) 4-223472 (A) (43) 13.8.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-413932 (22) 26.12.1990
 (71) FUJI XEROX CO LTD (72) YUICHI YASHIKI(4)
 (51) Int. Cl⁵. G03G5/00

PURPOSE: To produce an electrophotographic sensitive body having improved sensitivity, electrostatic chargeability and image quality without using a novel material by dry-pulverizing an org. pigment before dispersion in a soln. contg. a resin binder at the time of preparing a coating liq. for forming a photosensitive layer.

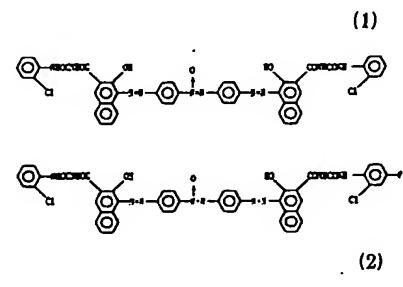
CONSTITUTION: When a coating liq. for forming a photosensitive layer is prep'd. by dispersing an org. pigment in a soln. contg. a resin binder and a substrate is coated with the coating liq. to form a photosensitive layer, the pigment is dry-pulverized with alumina media before dispersion in the soln.

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

(11) 4-223474 (A) (43) 13.8.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-406670 (22) 26.12.1990
 (71) CANON INC (72) YOSHIROU KASHIZAKI(2)
 (51) Int. Cl⁵. G03G5/06

PURPOSE: To obtain high sensitivity and superior potential stability even at the time of repeated use by forming a photosensitive layer contg. a specified azo pigment.

CONSTITUTION: A photosensitive layer contg. an azo pigment represented by formula 1 or 2 is formed. The azo pigment represented by the formula 1 can be synthesized as follows: corresponding diamine is converted into tetrazo salt as usual and this salt is coupled with a coupler in the presence of alkali in an aq. system and is further coupled with the coupler in the presence of base in a solvent. The azo pigment having different coupler moieties represented by the formula 2 is synthesized as follows: 1mol tetrazonium salt is successively coupled with 1mol of one of couplers and 1mol of the other and the resulting product is diazotized, coupled with one of the couplers, hydrolyzed, diazotized again and coupled with the other.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-223471

(43)公開日 平成4年(1992)8月13日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/11	5 0 1	7124-2H	
	7/004	5 2 4	7124-2H	
	7/115		7124-2H	

審査請求 未請求 請求項の数2(全10頁)

(21)出願番号 特願平2-406877

(22)出願日 平成2年(1990)12月26日

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 鈴木 保

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フィルム株式会社内

(72)発明者 新津 千代美

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フィルム株式会社内

(54)【発明の名称】 画像形成材料

(57)【要約】

【目的】支持体表面もしくはバツク層と、画像形成材料の最上層との接着を防止し、あるいは熱転写性が良好で、更に表裏判別性の優れた画像形成材料を提供する。

【構成】支持体上に少なくとも感光性樹脂層を設けた画像形成材料の、感光性樹脂層側の最上層、もしくは現像後に最外層となる層に、中空粒子を含有させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】支持体上に、少なくとも感光性樹脂層を設けた画像形成材料において、該感光性樹脂層側の最上層に中空粒子を含有することを特徴とする画像形成材料。

【請求項2】支持体上に、少なくとも感光性樹脂層を設けた画像形成材料において、該画像形成材料を現像した後に最外層となる層の少なくとも1層に中空粒子を含有することを特徴とする画像形成材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は印刷版、返し用フィルム、カラーテストプリント、カラーブルーフ及びドライフィルムレジストなどに用いられるネガ型またはポジ型画像形成材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、印刷、写真および金属等の微細加工など種々の分野で使用されている画像形成材料は、基本的に支持体(転写型の画像形成材料においては仮支持体とも称される)と、その上に設けられたフォトポリマーからなる感光性樹脂層とから実質的に構成されている。例えば、このような構成を有する転写型の画像形成材料(感光性転写シート)は色校正に用いられる。色校正用のカラーブルーフィングシートは、各色版用の分解網フィルムを通して画像形成材料を露光、現像して感光性樹脂層上に分解画像を形成し、このシートのまま観察するか、あるいはこの分解画像を任意の支持体(受像面)上に転写することにより得ることができる。また、多色画像は、上記支持体上に更に別色の分解画像を転写する工程を繰り返すことにより得ることもできる。

更に、上記転写工程を簡略化するために、支持体と感光性樹脂層との間に剥離層が設けられた画像形成材料も知られている(特公昭49-441号、特開昭4-7-41830号公報等参照)。

【0003】いずれにしても、画像形成材料は実質的に支持体と感光性樹脂層とからなり、必要に応じてこの感光性樹脂層の上には保護層が設けられるが、その製造は常法により行われる。すなわち、長尺シート状のポリエチレンテレフタレート等からなる支持体上に、感光性樹脂層用の塗布液(以下、感光液と略す)を塗布したあと、一定の温度で加熱乾燥させ(乾燥工程)、そのまま連続的に巻き取る(巻き取り工程)ことにより製造される。保護層が設けられる場合には、一旦巻き取った後に保護層用の塗布液を感光性樹脂層上に塗布、乾燥するか、感光液を塗布、乾燥した後巻き取ることなく更に保護層を塗布することにより製造される。さらに、巻き取られた画像形成材料は所望の規格寸法に裁断する等の後処理が施され(加工工程)、製品化される。

【0004】しかしながら、このような画像形成材料及び印刷版、返し用フィルム、ドライフィルムレジスト等の画像形成材料の支持体表面、あるいはその表面に設け

たパツク層面と感光性樹脂層表面、もしくは保護層面との接着が生じ易いとの欠点があつた。特に、光重合系感光性樹脂層は、基本的に光重合性モノマー、光重合開始剤及び有機高分子結合剤から構成され、モノマーは有機高分子結合剤に対して一種の可塑剤のような作用をするために、光重合系感光性樹脂層は、若干軟質状態で形成される。このことは、画像形成を良好にするためには必要であるが、反面上記のような接着現象を生じ易くするものである。又、フェノール樹脂とキソンジアジド化合物を含有する感光性樹脂層を最上層とする画像形成材料においても、接着現象を生じる事がある。これらの欠点を解消する方法として、粗いマツト剤を感光性樹脂層及び/又は保護層に添加する方法が知られている。しかしながら、この方法では、接着を完全に防止できるほどのマツト剤を添加すると、十分に画像を圧着することができず、熱転写が阻害されることがあつた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、支持体表面もしくはパツク層表面と、感光性樹脂層表面もしくは保護層面との接着を防止し、あるいは熱転写性が良好なので画質の優れた画像が形成される、更に表裏判別性が良いので取扱性の優れた画像形成材料を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、支持体上に少なくとも感光性樹脂層を設けた画像形成材料において、該感光性樹脂層側の最上層に中空粒子を含有することを特徴とする画像形成材料、もしくは、支持体上に少なくとも感光性樹脂層を設けた画像形成材料において、該画像形成材料を現像した後に最外層となる層の少なくとも1層に中空粒子を含有することを特徴とする画像形成材料、により達成された。

【0007】本発明の代表的な画像形成材料は、パツク層、支持体、下塗り層、染料もしくは顔料を含有する感光性樹脂組成物層、又は染料もしくは顔料を含有する色材層と感光性樹脂組成物層とを積層し、更に保護層を設ける構成を有するものであるが、これだけに限定されるものではない。例えばパツク層及び/又は保護層が無くても良く、支持体と感光性樹脂組成物層との間に、下塗り層以外の各種の中間層を設けても良い。上記のような構成を有する本発明の画像形成材料は、例えば以下に述べるような方法により製造することができる。支持体の材料としては、化学的及び熱的に安定であって、かつ機械的強度を有する物質が用いられる。必要に応じて化学光線透過性であっても良い。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン類、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のポリハロゲン化ビニル類、セルロースアセテート、ニトロセルロース、セロハン等のセルロース誘導体類、ポリアミド類、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリイミド類が挙げられる。これらの中

で特に好ましいものは、寸法安定性及び透明性において優れた2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムである。

【0008】この支持体の光重合系感光性樹脂層が設けられる側と反対側の表面には、バツク層を設ける事ができる。バツク層の例としては、マット剤がアセチルセルロース中に分散状態で含有支持させてなる層がある。アセチルセルロースとしては、例えば、モノアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース、アセチルブチルセルロースを挙げることができる。アセチルセルロースは、特にその酢化度（アセチル化度）が40～60%の範囲にあるのが好ましく、かつ平均重合度が50～400の範囲にあるのが好ましい。マット剤としては、例えば二酸化ケイ素（コロイダルシリカを含む）、酸化アルミニウム、ケイ酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、二酸化チタン、炭酸カルシウム、酸化亜鉛等の微粒子状の無機化合物、及び架橋ポリスチレンなどの溶剤に不溶の有機重合体で微粒子状のものを挙げることができる。これらのマット剤の平均粒径は、バツク層の層厚によっても異なるが、0.005～10μmの範囲にあるのが好ましい。上記マット剤は単独で使用してもよいし、あるいは2種以上を併用してもよい。アセチルセルロースとマット剤との比率は、アセチルセルロースに対するマット剤の含有比率が1～60重量%の範囲にあるように調製するのが好ましい。マット剤の含有比率がこの範囲を越えると、バツク層と支持体との接着性が不十分となる場合がある。バツク層の形成においては、まず上記アセチルセルロースとマット剤とを適当な溶剤を用いて混合し、塗布液を調製する。この場合の溶剤としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサンなどのケトン類；酢酸メチル、酢酸エチルなどの酢酸エステル類；メチルセロソルブ、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類；及び塩化メチレン、ジアセトンアルコールを挙げることができる。これらのものは単独で使用してもよいし、あるいは2種以上の混合溶媒として用いてもよい。バツク層は上記塗布液を通常の方法を用いて支持体上に塗布、乾燥することにより形成することができる。なお、塗布液には必要に応じて、ポリエチレンテレフタレート（支持体）との密着性を高める目的でレゾルシンなどのエッティング剤やアンチハレーション剤を添加してもよい。バツク層の層厚は一般に0.01～5μmの範囲にあるのが好ましく、特に好ましくは0.1～0.5μmの範囲である。

【0009】次に、支持体のもう一方の側には、下塗り層を設けるのが好ましい。支持体上に設けられる下塗り層の構成及び形成材料についても既に知られている。下塗り層に剥離機能を持たせた場合には剥離層と呼ばれるが、剥離層の形成材料は一般に、室温では非粘着性で、熱により粘着性、融着性を示し、仮支持体との剥離が可

能である有機重合体より選ばれる。剥離層の形成材料に関しては既述の各種公報にも述べられているが、具体的には、ポリアクリル酸エステル、アクリル酸エステル共重合体、ポリメタクリル酸エステル、メタクリル酸エステル共重合体、ポリアクリルアミド、アクリルアミド共重合体、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル共重合体、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニリデン共重合体、ポリスチレン、スチレン共重合体、エチレン共重合体（例えば、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸エステル共重合体、エチレン・塩化ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体）、ポリビニルアセタール（例えば、ポリビニルチラール、ポリビニルホルマール）、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂（例えば、ナイロン、共重合ナイロン）、各種ゴム類（例えば、合成ゴム、塩化ゴム）、及びポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン）を挙げることができる。剥離層の形成材料は、上記のような樹脂（高分子物質）の一種であってもよく、あるいは任意の混合物であってもよい。また、剥離層は二層以上からなっていてもよい。また、所望により粘着性付与物質、可塑剤などの各種の添加剤が含まれていてもよい。支持体上に剥離層を形成するには、上記高分子物質の溶液を調製し、これを塗布液として通常の方法で仮支持体上に塗布し乾燥させるか、または前記高分子物質を熱熔融して塗布するか（ホットメルトコーティング）、あるいは前記高分子物質よりなるフィルムを仮支持体上にラミネートさせる方法などが利用される。剥離層の厚さは、0.2～10μmの範囲にあることが好ましい。

【0010】必要に応じて、この剥離層の上にパリヤー層を設ける。パリヤー層の形成材料には特に限定は無いが、例えば、ポリアクリル酸エステル、アクリル酸エステル共重合体、ポリメタクリル酸エステル、メタクリル酸エステル共重合体、ポリアクリルアミド、アクリルアミド共重合体、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル共重合体、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニリデン共重合体、ポリスチレン、スチレン共重合体、エチレン共重合体（エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸エステル共重合体、エチレン・塩化ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体等）、ポリビニルアセタール（ポリビニルホルマール等）、ポリエステル樹脂、セルロース系樹脂、各種ゴム類（合成ゴム、塩化ゴム等）及びポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン等）等の有機高分子重合体から選択し、これらを、単独で、もしくは任意に混合して、用いることができる。また、パリヤー層は2層以上から成っていても良く、所望により粘着性付与物質、可塑剤等の各種の添加剤が含まれていても良い。剥離層の上にパリヤー層を形成するには、これらの有機高分子重合体を、炭化水素系溶剤（トルエン、キシレン、シクロヘキサン等）、ハロゲン化炭化水素系

溶剤（塩化メチル、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン等）、ケトン系溶剤（アセトン、メチルエチルケトン等）、エステル系溶剤（酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル等）等の溶剤に溶かして塗布液を調製し、通常の方法で剥離層上に塗布・乾燥させる方法が取られる。パリヤー層は、上層からの色素等の着色剤のとけ込みを防止する機能を有するもので、上層・下層の塗布溶剤と極性が異なる溶剤を用いることが好ましい。パリヤー層の膜厚は0.2~10μmの範囲にあることが好ましい。

【0011】この剥離層、もしくは剥離層に重層されたパリヤー層の上には、感光性樹脂層が設けられる。該感光性樹脂層が光重合系感光性樹脂層の場合は、通常は、常圧で150℃以上の沸点を有し、付加重合によって光重合体を形成し得るビニルモノマー又はビニリデン化合物などのモノマー化合物、有機高分子結合剤、及び活性光線によって活性化される光重合開始剤からなり、必要に応じて熱重合禁止剤が添加される。光重合系感光性樹脂層の形成に使用できるビニルモノマー又はビニリデン化合物は、たとえば、ポリオールの不飽和エステル、特にアクリル酸又はメタクリル酸のエステルが好ましい。具体例としては、エチレングリコールジアクリレート、グリセリントリアクリレート、ポリアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-プロパンジオールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 2, 4-ブタントリオールトリメタクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリトリツトジメタクリレート、ペンタエリトリツトトリメタクリレート、ペンタエリトリツトテトラメタクリレート、ペンタエリトリツトジアクリレート、ペンタエリトリツトトリアクリレート、ペンタエリトリツトテトラアクリレート、ジペンタエリトリツトボリアクリレート、1, 3-プロパンジオールジアクリレート、1, 5-ペンタンジオールジメタクリレート、200~400の範囲の分子量を有するポリエチレングリコールのビスアクリレート、ビスマタクリレート及び類似の化合物を挙げることができる。またモノマー化合物としては、不飽和アミドを用いることもでき、その例としてはα, ω-ジアミンを有するアクリル酸及びメタクリル酸の不飽和アミド及びエチレンビスマタクリルアミドを挙げができる。不飽和アミドのアルキレン鎖は炭素原子によって開かれていてもよい。ただし、光重合性モノマーはこれらの化合物に限定されるものではない。

【0012】光重合開始剤としては、たとえば、ベンゾフエノン、ミヒラーケトン[4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフエノン]、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフエノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフエノン、2-エチルアントラキノン、フェナントラキノン、及びその他の芳香族ケトンのような芳香族ケトン類；ベンゾイン、ベンゾインメチルエー

テル、ベンゾインエチルエーテル及びベンゾインフェニルエーテルのようなベンゾインエーテル類；メチルベンゾイン、エチルベンゾイン及びその他のベンゾイン類；ならびに2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-(m-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2-(o-フルオロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(p-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2, 4-ジ(p-メトキシフェニル)-5-フェニルイミダゾール二量体、2-(2, 4-ジメトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(p-メチルメルカプトフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、及び米国特許第3, 479, 185号、同3, 784, 557号、英國特許1, 047, 569号の各明細書に記載されているような2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体を挙げることができる。

【0013】有機高分子結合剤としては、上記モノマー化合物及び光重合開始剤との相溶性の点から特にビニル系高分子物質が良好である。ビニル系高分子物質としては、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸ブチル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸メチル、ポリビニルエーテル、ポリビニルアセタール及びこれらの共重合物等の種々のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。ここで、モノマー化合物と、有機高分子結合剤の混合比は、使用されるモノマー化合物と有機高分子結合剤の組み合わせによってもその適正比は異なるが、一般には1:10~2:1(重量比)の範囲が好ましい。またこのとき、光重合開始剤の添加量はモノマー化合物の使用重量に対して0.01~20重量%の範囲が好ましい。

【0014】熱重合禁止剤としては、たとえば、p-メトキシフェノール、ハイドロキノン、アルキル又はアリール置換ハイドロキノン、ターシヤリーブチルカテコール、ピロガロール、ナフチルアミン、β-ナフトール、フェナチアジン、ビリジン、ニトロベンゼン、o-トルキノン、アリールホスフアイトを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0015】また、感光性樹脂層が光解離系樹脂層の場合は、光解離する化合物として米国特許第2, 766, 118号、同第3, 647, 443号等に記載されているオルトキノンジアジド化合物、特開昭56-17345号に記載されている主鎖にオルトエステル基を有する化合物、特開昭60-37549号に記載された主鎖にシリルエーテル基を有する化合物等が挙げられる。その他、特願昭62-97091号明細書に記載の方法や素材も利用できる。この場合は、有機高分子結合剤は必ずしも

必要ではないが、ノボラツク型エノール樹脂等を用いることができる。結合剤は光解離系樹脂層の約40~90重量%の範囲で用いることができる。感光性樹脂層の層厚は、一般に0.2~150μmの範囲にあり、好ましくは0.3~100μmの範囲にある。これらの感光性樹脂層の材料及びその形成方法の詳細については、例えば特公昭46-15326号、同46-35682号、特開昭47-41830号、同48-93337号、同49-441号、同51-5101号、同59-97140号などの各公報に記載されている。本発明の効果は、感光性樹脂層の硬さがVicat法による軟化点が80°C以下、特に60°C以下の場合に特に顕著である。

【0016】着色物質を使用する場合には、着色物質は感光性樹脂層に含有されてもよいし、あるいは別に色材層を設けてこの中に含有されてもよい。色材層は感光性樹脂層の上部及び下部のどちらにでも設けることができるが、画像露光工程における感光性樹脂層の感度の点から、色材層の上に感光性樹脂層を設けるのが好ましい。また、着色物質としては公知の顔料及び染料を用いることができる。着色物質及び色材層の詳細については、例えば、特開昭59-97140号公報に開示されている。

【0017】さらに、本発明の画像形成材料は酸素による感度の低下を防止する意味から酸素透過性の小さい保護層を設けることもできる。保護層は、たとえばポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、メチルビニルエーテル・無水マレイン酸共重合体、ポリビニルピロリドン、ゼラチン、アラビアゴムなどの高分子物質の溶液を塗布、乾燥することにより形成することができる。保護層の膜厚としては0.1~5μm、好ましくは0.2~3μm、より好ましくは0.2~2μmである。

【0018】本発明に用いられる中空粒子は、この保護層、保護層を設けない場合には最上層となる感光性樹脂層に添加される。これにより、支持体の裏面もしくはパツク層との接着が防止される。また、既述の剥離層もしくはパリヤー層に添加することもできる。画像形成材料*

パツク層用塗布液

レゾルシン(エッティング剤)

シアセチルセルロース(酢化度: 55+0.5%、平均重合度: 160)

アセテートフレクス V-AC、ダイセル(株)製 0.3Kg

二酸化ケイ素(平均粒径: 40nm、TT-600、日本エロジル(株)製)

2.8Kg

0.3Kg

0.1Kg

8Kg

30Kg

メタノール

メチルエチルケトン

この塗布液をポリエチレンテレフタレートフィルム(支持体、厚さ: 100μm、長さ: 2000m)上に均一に塗布し、乾燥(乾燥温度: 120°C)して、乾燥膜厚が0.3μmの実質的にシアセチルセルロースと二酸化

ケイ素とからなるパツク層を設けた後、巻き取った。

*を現像すると保護層が除去され、感光性樹脂層による画像が形成される。この現像の際、剥離層の非画像部が同時に除去される場合には、中空粒子は感光性樹脂層に含有されている必要があるが、剥離層の非画像部が残留する場合、及び剥離層の上にパリヤー層を設ける場合には、中空粒子は感光性樹脂層もしくは剥離層の少なくとも一方に含有されていれば良い。これにより、滑り性が向上するので位置合わせがし易く、かつ熱接着性が優れた画像形成材料が得られる。

【0019】好ましい中空粒子の平均粒子サイズは約0.01~20μmであり、特に好ましくは約0.01~1μmである。このような中空粒子は、日本合成ゴム(株)社よりJSR中空粒子SX-863(A)、SX

864(B)、SX-865(B)、大日本インキ(株)社よりVONCOAT EXP PP-207S等の名称で市販されており、合成法については第6回高分子ミクロスフエア討論会(平成2年11月8日~11月10日、於: 福井市)講演要旨集39~42頁、51~54頁、55~56頁、119~122頁、高分子学会予稿集Vo.1. 38 No. 11 3959~3961(1989)、色材協会誌Vo.1. 61 No. 9 494~508頁(1988)等に記載された方法を応用することができる。これらの中空粒子は、有機溶剤系の塗布液の感光性樹脂層用もしくは保護層用の塗布液中に分散して用いることができるし、水系の塗布液の場合は乳化分散して用いることもできる。添加量は、最上層の結合剤に対して(但し、最上層が感光性樹脂層の場合は、結合剤の他に、モノマー化合物または光解離化合物を加えた総量に対して)1重量%~60重量%、好ましくは5重量%~40重量%、より好ましくは10重量%~30重量%程度添加する。以下に、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0020】

【実施例】実施例1

パツク層形成用塗布液として、下記組成を有する溶液を調製した。

メタノール

メチルエチルケトン

2.8Kg

0.3Kg

0.1Kg

8Kg

30Kg

メタノール

メチルエチルケトン

この塗布液をポリエチレンテレフタレートフィルム(支持体、厚さ: 100μm、長さ: 2000m)上に均一に塗布し、乾燥(乾燥温度: 120°C)して、乾燥膜厚が0.3μmの実質的にシアセチルセルロースと二酸化

ケイ素とからなるパツク層を設けた後、巻き取った。

【0021】次に、剥離層形成用塗布液として下記組成を有する溶液を調製した。アルコール可溶性ポリアミド(CM-8000、東レ(株)製)

「η」=23cps(20°C、10重量%メタノール溶液) 7.2g

9	10
ポリヒドロキシスチレン (レジンM、丸善石油(株)製、平均分子量: 5500	
)	1.8 g
メタノール	400 g
メチルセロソルブ	100 g
紫外線吸収剤	2.0 g

この塗布液を厚さ 100 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム上に均一に塗布し、乾燥して乾燥膜厚が 0.5 μm の剥離層を設けた。

【0022】次に、感光性樹脂層形成用の塗布液とし*

色材	9.8 Kg
ベンジルメタアクリレート・メタクリル酸共重合体 (モル比: 72/27、 25°C のメチルエチルケトン溶液の極限粘度: 0.12 cps)	
メチルエチルケトン	16.4 Kg
メチルセロソルブアセテート	36.9 Kg

ここで、色材としてはイエロー: セイカファーストイエロー H-0755 (大日精化(株))

マゼンタ: セイカファーストカーミン 1483 (大日精化(株))

シアン: シアニンブルー 4920 (大日精化(株))

ブラック: カーボンブラック (MA-100、三菱化成)*

色材分散液	24 Kg
メチルエチルケトン	15 Kg
メチルセロソルブアセテート	7.4 Kg
ベンジルメタアクリレート・メタクリル酸共重合体 (モル比: 72/27、 25°C のメチルエチルケトン溶液の極限粘度: 0.12 cps)	
ペントエリスリトールテトラアクリレート	4.5 Kg
ミヒラーケトン	5.5 Kg
2,2'-ビス(オ-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラ	0.15 Kg
フェニルビイミダゾール	0.15 Kg

二酸化ケイ素 (66、富士デビソン(株)製)

0.4 Kg

【0024】このようにして調製した感光性樹脂層形成用塗布液を支持体の上記バツク層とは反対側の表面に塗布し、乾燥 (乾燥温度: 100°C) して、乾燥膜厚が 2.4 μm の感光性樹脂層を設け、巻き取った。上記巻★

ポリビニルアルコール (GL-05H、日本合成化学工業(株)製)	6 Kg
水	97 Kg
メタノール	3 Kg

このようにして、順にバツク層、支持体、剥離層、感光性樹脂層及び保護層からなる画像形成材料を作成し、試料Iとした。

【0026】比較例1

保護層に添加した中空粒子の代わりに、サイロイド150 (シリカ粒子、2.0 μm、富士デビソン製) を同量用いた以外は実施例1と同様の方法により画像形成材料を作成し、試料IIとした。

*て、下記組成を有する溶液を調製した。この場合に、下記の組成を有する色材分散液は別に調製しておき、混合した。色材分散液

色材	9.8 Kg
ベンジルメタアクリレート・メタクリル酸共重合体 (モル比: 72/27、 25°C のメチルエチルケトン溶液の極限粘度: 0.12 cps)	
メチルエチルケトン	16.4 Kg
メチルセロソルブアセテート	36.9 Kg

※工業(株)製

を用いた。分散液の調製は、試験用の分散機(東洋精機(株)製、ペイントシェーカー)で6時間行った。

【0023】感光性樹脂層用塗布液は、10分間の搅拌操作の後、超音波分散操作を10分間施した。

感光性樹脂層用塗布液

★き取られたロールを温度 25°C、湿度 65% RH の雰囲気中に1週間放置した。

【0025】別に、下記組成の保護層形成用の塗布液を調製し、この塗布液をこの感光性樹脂層の上に塗布し、乾燥 (乾燥温度: 100°C) して、乾燥膜厚が 1.5 μm の保護層を設けた。保護層用の塗布液

日本合成化学工業(株)製	6 Kg
水	97 Kg
メタノール	3 Kg

【0027】比較例2
保護層の中空粒子を除いた以外は実施例1と同様の方法により画像形成材料を作成し、試料IIIとした。

【0028】画像形成材料の評価 (1) 接着性
得られた各々の画像形成材料について、バツク層と保護層とが重なる様に重ね合わせ、40°C、70% RH の条件下に3日間放置して、接着の発生の状況を調べた。50 x 5 cm に裁断した試料を5枚用い、荷重は 2 Kg の重

りを用いた。

【0029】(2) 転写性

4色の色画像形成材料をそれぞれ対応する色分解マスクを用い、1Kwの超高压水銀灯P-607FW(大日本スクリーン製造(株)製)で60秒間画像露光した後、カラー アート用現像液CA-1(商品名:富士写真フィルム(株)製)の5倍希釈液により、31°Cで34秒間自動現像(カラー アートプロセッサーCA-600P:富士写真フィルム(株)製を使用)を行った。このようにし*

処方(1)

ポリ塩化ビニル(ゼオン25、日本ゼオン(株)製)	10.0g
メチルエチルケトン	240g
シクロヘキサン	60g

処方(11)

メタクリル酸メチルポリマー(平均分子量:100000、和光純薬(株)製)	90g
ペンタエリスリトリールテトラアクリレート	90g
ミヒラーズケトン	0.51g
ペンゾフエノン	3.18g
バラメトキシフェノール	0.09g
メチルエチルケトン	220g

【0031】次に、まずプラツクのカラーブルーフィングシートを、画像側が受像シートの膜面に接するように重ね、カラー アート転写機CA-600T(富士写真フィルム(株)製)を用いてラミネートを行い、しかるのちカラーブルーフィングシートの支持体を剥離し、受像シート上にプラツクの画像を転写した。次いで残りの3色のカラーブルーフィングシートについて、位置を合わせながら転写を行い、4色の网点画像が転写形成された受像シートを得た。次に、4色画像が転写された受像シートとアート紙を重ねて、上記転写機でラミネートを行い、その後受像シートの支持体を剥離し、アート紙上にカラー画像を形成した。最後に感光物が有する可視域の吸収をなくし、色再現を良化させるためにP-607F Wプリンターで120秒間全面露光(後露光)して最終※

*で、色分解マスクを忠実に再現した4色のカラーブルーフィングシートが得られた。別に、厚みが100μmの2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム上に、下記処方(1)(第1層形成用)及び処方(11)(第2層形成用)の塗布液を調整し、それぞれ乾燥膜厚が1.0μm、2.0μmに順次塗布形成し、受像シートを作成した。

【0030】

※画像を得た。ラミネート温度を変化させてこれらの工程を実施し、最終画像の画質を評価した。ラミネート温度が125°C以下であれば実用上使用できるが、好ましくは120°C以下、より好ましくは110°C以下である。

【0032】(3) 表裏判別性

できあがった画像形成材料を、表裏を逆にしてとなり合わせに並べ、蛍光灯下で表裏判別性を目視判定した。

クラスA 十分な識別性がある

30 B 十分とは言えないが実用上は使用可能なレベル
C 不十分なレベル

以上(1)~(3)の項目について得られた評価結果を表1に示す。

【0033】

【表1】

表1:評価結果

	試料	接着面積(%)	熱接着性★1(°C)	表裏判別性
実施例1	I	0	110	A
比較例1	II	0	110	B
比較例2	III	100	110	C

★1:ラミネートの際に接着可能な最低温度

【0034】この結果から明かな通り、本発明の、最上層に中空粒子を含有する画像形成材料は、接着も無く表裏判別性が優れていた。更に、この材料は疊り、表面の汚れ等は無く、画像形成材料としてきれいな面状を有していた。

【0035】実施例2画像形成材料の剥離層に中空粒子SX-864(B)を1.0g添加し、保護層から中空粒子を除いた以外は実施例1と同様にして、画像形成材料(試料IV)と受像シートを作成した。

50 【0036】実施例3画像形成材料の感光層中に中空粒

13

子 SX864 (B) を 400 g 添加し、保護層中の中空粒子を除いた以外は実施例 1 と同様にして、画像形成材料 (試料 V) と受像シートを作成した。

【0037】比較例 3

比較例 1 で作成した画像形成材料 (III) を使用した。

【0038】比較例 4

中空粒子の代わりにサイロイド 150 (シリカ粒子) を用いた以外は実施例 2 と同様にして画像形成材料 (試料 V1) を作成した。

【0039】比較例 5

中空粒子の代わりにシリカ粒子 (66、富士デビイソン (株) 製) を用いた以外は実施例 3 と同様にして画像形成材料 (試料 V11) と受像シートを作成した。

【0040】画像形成材料の評価 (4) 画像位置合わせ時の滑り性

受像シートに 1 色目の画像を転写し、2 色目の画像 (ここで画像とは、50% の網部を有する原稿を用いて作成した現像済みのフィルム上の画像を言う) を転写する時の位置の合わせ易さ、フィルム同志の滑り易さを以下の方法により調べた。1 色目の画像が転写された受像シートと画像が形成された画像形成材料を、各々 5 cm x 10 cm に裁断し、受像シート裏面と画像面を合わせて重ね合わせ、上のシートをストレインゲージで引っ張り、張力を測定した。この値が 100 g 以下であれば実用に耐えるが、50 g 以下であることが好ましい。結果を表*

ポリメチルメタクリレート (平均分子量: 100000)	3 g
メチルエチルケトン	80 g
メチルセロソルブアセテート	20 g

この塗布液を上記塗布層に均一に塗布・乾燥して、乾燥 30 分 【0044】 色材層形成のために、下記処方より成る顔膜厚が 0.5 μm のパリヤー層を設けた。※ 料分散用の母液 A を調製した。

母液 A

ステレン・マレイン酸共重合樹脂 (オキシラツク SH-101、日本触媒工業 (株) 製)	20 g
メチルエチルケトン	80 g

次ぎに、母液 A を用いて、下記組成の 4 色の顔料分散液を調製した。

母液 A	110 g
メチルエチルケトン	40 g
メチルセロソルブアセテート	25 g
セイカファーストイエロー H-0755 (大日精化 (株) 製)	24.4 g

【0045】イエロー色材層形成用顔料分散液

【0046】

マゼンタ色材層形成用顔料分散液

母液 A	110 g
メチルエチルケトン	40 g
メチルセロソルブアセテート	25 g
セイカファーストカーミン 1483 (大日精化 (株) 製)	12.2 g

【0047】シアン色材層形成用顔料分散液

母液 A	110 g
------	-------

* 2 に示す。

【0041】

【表 2】

表2: 評価結果

	試料	滑り性 (g)	熱接着性 (°C)
実施例 2	IV	10	112
実施例 3	V	30	112
比較例 3	III	100	110
比較例 4	VI	10	125
比較例 5	VII	30	125

【0042】この結果から明かな通り、画像形成材料の現像後に最外層となる剥離層もしくは感光層中に中空粒子を添加した場合、滑り性が良いので位置合わせがしやすく、一方、通常のシリカのマット剤を添加した場合と比較すると熱接着性が優れていることが判る。

【0043】実施例 4

厚さ 100 μm のポリエチレンテレフタートフィルム上に、実施例 1 において調製した剥離層用塗布液を均一に塗布・乾燥して、乾燥膜厚が 0.5 μm の剥離層を設けた。次ぎに、パリヤー層形成用塗布液として下記組成を有する溶液を調製した。

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20</

15

メチルエチルケトン
メチルセロソルブアセテート
シアニンブルー 4920 (大日精化(株)製)

16

40g
25g
12.2g

【0048】ブラック色材層形成用顔料分散液

母液A
メチルエチルケトン
メチルセロソルブアセテート
三菱カーボンブラックMA-100 (三菱化成工業(株)製) 12.2g

分散液の調製は、試験用の分散機(東洋精機(株)製、*【0049】別に、下記处方より成る顔料分散液用の希ペイントシェーカー)で3時間攪拌することにより行つ 10 粘液を調製した。

*

メチルエチルケトン
メチルセロソルブアセテート
フツ素系界面活性剤 (フロラードFC-430 住友3M社製) 2g

4色の顔料分散液を上記希粘液により表4の重量比で希粘した後、攪拌操作を10分、超音波分散操作を10分施し、色材層塗布液を得た。

【0050】この色材層塗布液を、東洋遮紙No. 63
フィルターで滤過後、剥離層とパリヤー層が設けられた※ 【表3】

表3: 色材層塗布液处方

	イエロー	マゼンタ	シアン	ブラック
顔料分散液 /希粘液	3.5/46.5	4/48	4/48	5.5/44.5
層厚(μm)	1.0	0.7	0.8	0.7
光学濃度 (フィルター)	0.5 (ブルー)	0.75 (グリーン)	0.65 (レッド)	0.80 (無し)

【0052】更に4色それぞれの色材層上に、下記組成 ★感光層を形成した。1, 2-ナフトキノンジアジドから成るポジ型感光塗料を上記No. 63フィルターで滤過 30 (2)-ジアジド-4-スルホン酸-p-t-過後ホイラーを用いて塗布し、100°Cで2分乾燥して★

オクチルフェニルエステル
ノボラツク型フェノールホルムアルデヒドレシン (PR-50716、住友デ
ュレス(株)製)
アピエチン酸
フツ素系界面活性剤 (メガファツクF-104、大日本インキ化学工業(株)
製)
酢酸n-プロピル
トルエン
中空粒子 SX864 (B)

1. 36g

2. 86g

0. 32g

0. 05g

28g

67g

0. 2g

なお、上記の感光層用塗布液の塗布量(固体分換算)は
0. 8g/m²であり、感光層の層厚は0. 8μmであ
つた。このようにして、4色の画像形成材料(試料V
I I)を作成した。

【0053】比較例6

感光層中に中空粒子を添加しなかつた以外は実施例4と
同様にして試料IXを作成した。

【0054】比較例7

中空粒子の代わりに、感光層中にサイロイド150を同
量添加した以外は実施例4と同様にして試料Xを作成し
た。これらの試料について、上述した方法で評価を行つ
た。結果を表4に示す。

【0055】

【表4】

表4: 評価結果

	試料	接着面積 (%)	熱接着性 (°C)	表裏 判別性
実施例4	VIII	0	112	A
比較例6	IX	100	110	C
比較例7	X	0	125	B

【0056】この結果から明かな通り、本発明に成る。

最上層に中空粒子を含有する画像形成材料は、接着が無

10

【表5】

く、表裏判別性が優れしており、また、通常のシリカのマ

ツト剤を使用した場合と比較して熱接着性が良好である

ことが判る。

【0057】実施例5

バリヤー層に中空粒子を0.12g添加し、感光層から中空粒子を除いた以外は、実施例4と同様にして画像形成材料XⅠを作成し、受像シートに転写した。

【0058】比較例8

比較例6で作成した試料IXを使用した。

【0059】比較例9

中空粒子の代わりに、バリヤー層にサイロイド150を同量添加した以外は実施例5と同様にして試料XⅡを作成した。これらの試料を評価した結果を表5に示す。

表5: 評価結果

	試料	滑り性 (g)	熱接着性 (°C)
実施例5	XI	10	112
比較例8	IX	100	110
比較例9	XII	10	125

【0061】この結果から明らかな通り、剥離層に中空

20 粒子を添加すると滑り性が良いので位置合わせがしやす

く、一方、通常のシリカのマツト剤を用いた場合と比較

すると、熱接着性が優れていることが判る。